



PATENT SCHRIFT 134 638

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 134 638 (44) 14.03.79 Int. Cl.² 2(51) C 04 B 35/62
(21) WP C 04 B / 200 811 (22) 30.08.77

-
- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD
- (72) Köcher, Peter, Dipl.-Chem.; Frischbutter, Eberhard, Dr.
Dipl.-Chem.; Voges, Norbert, Dipl.-Ing.; Günther, Ulrich,
Dr., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für
anorganische Chemie, Patentbüro, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5
-
- (54) Verfahren zur Herstellung hochtonerdehaltiger Hohlkugeln

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochtonerdehaltigen Hohlkugeln mit einem Durchmesser bis 6 mm für die Feuerfest-, chemische oder Schleifmittelindustrie. Erfindungsziel ist das gezielte Herstellen hochtonerdehaltiger Hohlkugeln mit bestimmten Eigenschaften, die den jeweiligen anwendungstechnischen Werten entsprechen, ohne zusätzlichen apparativen Mehraufwand. Erfindungsaufgabe ist das Entwickeln eines Verfahrens, das es ermöglicht, hochtonerdehaltige Hohlkugeln aus einer Elektroschmelze durch Verblasen so herzustellen, daß das Erfindungsziel erreicht wird. Die Verfahrensschritte bestehen in der Erzeugung einer Schmelze eines hochtonerdehaltigen Materials, die nitridgebundenen Stickstoff, vorzugsweise in Form von Aluminiumnitrid und bzw. oder -oxynitriden in einer verfahrensgemäß einstellbaren Menge enthält und dem Verblasen der genannten Schmelze, wodurch Hohlkugeln mit bestimmten physikalischen und chemischen Kennwerten entstehen.

200 811 -1-

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochtonerdehaltigen Hohlkugeln mit einem Durchmesser bis zu 6 mm. Derartige Hohlkugeln werden insbesondere in der Feuerfest-, chemischen und Schleifmittelindustrie benötigt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der US - PS 2.136.096 wird die Herstellung hohlkugelähnlicher Gebilde für die Feuerfestindustrie beschrieben, die durch Verblasen von Schmelzen hochschmelzender Oxide wie Al_2O_3 oder Spinellen mittels Luft oder Dampf erhältlich sein sollen. Die DT - PS 628.936 schlägt die Erzeugung dünnwandiger Hohlkugeln für die Schleifkörperindustrie durch Verblasen einer Korundschmelze mit Luft oder Dampf vor. Nach den GB - PS 248.360, GB - PS 262.405 resp. den DT - PS 528.462 und DT - PS 537.894 werden hohle Kugeln aus Al_2O_3 im Zusammenhang mit der Elektroschmelzreinigung der Tonerde für die Aluminiumgewinnung hergestellt.

Der wesentliche Nachteil der genannten Verfahren besteht darin, daß die Festigkeit, Wandstärke und Kornverteilung der hochtonerdehaltigen Hohlkugeln nur zufällig den geforderten anwendungstechnischen Werten entsprechen und demgemäß nicht im erforderlichen Umfang verfahrensmäßig beeinflusst werden können.

In einer Anzahl weiterer Patentschriften (z.B. US - PS 1.977.406 ; US - PS 3.104.164 ; US - PS 3.465.361 ; DT - AS 1.061.298 ; DT - PS 1.131.853 oder DT - OS 1.660.260) und Publikationen (z.B. Martin, R: Industr. Ceram. 1973, Nr. 659, S 81 ff. oder Hashimoto Kazuhiko; Ceramics Jap. 6 (1971) 11, S. 893 ff. oder Gilman, W.S.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 46 (1967) 6, S. 593 ff. oder Gaddy, A. N. et al.: Ogneupory 41 (1976) 9, S. 47 ff.) ist vorgeschlagen worden, durch apparative Manipulationen, insbesondere der Düsenformen, verbesserte Hohlkugeln zu erzeugen. Auch diese Methoden haben bislang zu keiner befriedigenden verfahrensmäßigen Eigenschaftsbeeinflussung der Hohlkugeln geführt und benötigen darüber hinaus einen beträchtlichen apparativen Mehraufwand.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das gezielte Herstellen hochtonerdehaltiger Hohlkugeln mit bestimmten Eigenschaften, wie insbesondere Festigkeit, Wandstärke, Durchmesser und Kornverteilung, die den jeweiligen anwendungstechnischen Werten entsprechen, ohne neuartigen oder zusätzlichen apparativen Mehraufwand.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu grunde, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem es möglich ist, hochtonerdehaltige Hohlkugeln aus einer Elektroschmelze durch Verblasen so herzustellen, daß das Erfindungsziel erreicht wird.

Merkmale der Erfindung

Die Herstellung hochtonerdehaltiger Hohlkugeln mit einem Durchmesser bis zu 6 mm und mit gezielt variierbaren Eigenschaften gelingt, wenn in der zu verblasenden Elektroschmelze

des hochtonerdehaltigen Materials verfahrensgemäß einstellbare Anteile nitridgebundenen Stickstoffs, vorzugsweise in der Form von Aluminiumnitrid und bzw. oder -oxynitriden vorliegen.

Es hat sich gezeigt, daß in der Elektroschmelze günstigerweise 1 bis 18 Masse % des genannten nitridgebundenen Stickstoffs enthalten sein sollten. Die Verwendung von Schmelzen mit höheren Gehalten nitridgebundenen Stickstoffs der genannten Formen zur Herstellung von Hohlkugeln ist prinzipiell möglich und verfahrensgemäß herstellbar, jedoch sinkt mit steigenden Nitridgehalten die Ausbeute und Qualität der hochtonerdehaltigen Hohlkugeln. Bei Nitridgehalten oberhalb 30 Masse % in der Schmelze entstehen beim Verblasen schließlich nur noch kompakte poröse Körnerchen.

Der Anteil der genannten Nitride in der Elektroschmelze kann sowohl dem Gemenge in Form von Aluminiumnitrid zugegeben als auch verfahrensgemäß vorteilhafter durch chemische Umsetzungen in ihr direkt eingestellt werden. Letzteres gelingt leicht unter reduzierenden Bedingungen in Gegenwart von stickstoffhaltigen Gasen unter Normal- oder Überdruck von 100 kPa bis 600 kPa zwischen 1950 K bis 2500 K, günstigerweise zwischen 2200 K bis 2350 K.

Die reduzierenden Bedingungen während des Schmelzprozesses werden verfahrensgemäß durch Zugabe von Reduktionsmitteln zum Gemenge, vorzugsweise von bis zu 20 Masse % Kohlenstoff als Koks, erzeugt. Als Koks können die technisch üblichen Sorten verwendet werden.

Höhere Drucke des stickstoffhaltigen Gases sind anwendbar; führen jedoch zu keinen verbesserten technischen Ergebnissen.

Obwohl der chemische Mechanismus der Nitridbildung in Elektroschmelzen von hochtonerdehaltigen Materialien bislang noch

nicht ausreichend aufgeklärt ist, wobei nur übereinstimmend feststeht, daß atomarer Stickstoff an den Umsetzungen nicht merklich beteiligt ist, gestatten die aufgeführten verfahrensgemäßen Bedingungen

- chemische Zusammensetzung der Elektroschmelze und ihre Temperatur,
- die Gegenwart von Reduktionsmitteln,
- die Anwesenheit von stickstoffhaltigen Gasen und deren Druck sowie
- das Aufschmelzverfahren

eine technisch ausreichend genaue und gezielt variierbare Einstellung des Gehaltes an nitridgebundenen Stickstoff. Dadurch wird es möglich, hochtonerdehaltige Hohlkugeln mit gezielt einstellbaren Eigenschaften wie Festigkeit, Wandstärke und bzw. oder Kornverteilung durch Verblasen der verfahrensgemäßen Schmelze mittels Luft oder Wasserdampf herzustellen. Beim Verblaseprozeß zerfällt das in der Schmelze vorliegende Nitrid teilweise oder vollständig, wobei der freiwerdende N_2 die vorliegenden Schmelztropfen bekanntermaßen aufbläht.

Die verfahrensgemäß hergestellten hochtonerdehaltigen Hohlkugeln bestehen aus

- 50 bis 100 Masse % Al_2O_3
- 0 bis 50 Masse % ZrO_2 und/oder Cr_2O_3 und/oder MgO
- 0 bis 10 Masse % SiO_2 sowie
- 0 bis 3 Masse % Verunreinigungen, insbesondere TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , R_2O oder Nitrid.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von hochtonerdehaltigen Hohlkugeln kann in an sich bekannten Anlagen durchgeführt werden. Neuartige oder zusätzliche apparative Mehraufwendungen sind daher nicht erforderlich.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird durch folgende Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei die Erfindung nicht auf diese Beispiele be-

Beispiel 1

4000 g calcinierte Tonerde nach TGL 7750 und 400 g Aluminiumnitrid (hergestellt nach O. Serpek, Z. anorg. Chem. 27 (1914) 1, S. 41) werden innig gemischt und anschließend in einem Graphittiegel in einem Lichtbogenofen mit getauchten Elektroden bei 2250 k geschmolzen. Die erhaltene Schmelze wurde mit Preßluft (300 kPa) zu Hohlkugeln verblasen. Deren Eigenschaften sind der Tabelle zu entnehmen.

Beispiel 2

Eine innige Mischung von 50 kg calcinierter Tonerde gemäß TGL 7750 und 0,5 kg Petrolkoks der Kornfraktion bis 2 mm wurde in einem geschlossenen Lichtbogenofen bei 2250 k innerhalb von 30 min aufgeschmolzen. Während dieser Zeit wurden zusätzlich 1,5 m³ technischer Stickstoff eingeleitet. Ein Teil der erhaltenen Schmelze wurde abgeschreckt und in ihm röntgenographisch 3 Masse % AlN nachgewiesen. Der größere Teil der Schmelze wurde mit Preßluft von 300 kPa zu Hohlkugeln verblasen. In Tabelle 1 sind die relevanten technischen Kennwerte dieser Hohlkugeln angegeben.

Beispiel 3

Ein Gemenge aus 50 kg calcinierter Tonerde nach TGL 7750 und 1,5 kg Petrolkoks der Kornfraktion bis 2 mm wurde wie in Beispiel 2 aufgeschmolzen und weiterverarbeitet. Das abgeschreckte Material enthielt 10 Masse % AlN; die Hohlkugeln wiesen die in Tabelle 1 mitgeteilten Eigenschaftswerte auf.

Tabelle 1: relevante Eigenschaften hochtonerdehaltiger Hohlkugeln

Körnung in mm	Schüttdichte in g/cm ³			Zylinderdruckfestigkeit in kp/cm ² nach ASMN - B 44				
	Käuf. Prod.x	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Käuf. Prod.x	Bei- spiel 1	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3
0,5 bis 1,0	0,85	0,93	0,80	1,00	16,5	68,0	25,2	68,2
1,0 bis 2,0	0,65	0,96	0,66	0,98	13,0	46,0	16,2	46,8
2,0 bis 3,0	0,64	0,82	0,62	0,83	6,0	22,0	8,4	21,8
3,0 bis 4,0	0,54	0,70	0,50	0,68	4,5	10,0	5,1	11,0
4,0 bis 5,0	--	0,40	0,38	0,42	--	6,0	3,2	6,4

chemische Zusammen- setzung in Masse %	
Al ₂ O ₃	99,6
SiO ₂	0,01
Fe ₂ O ₃	0,03
CaO	0,01
R ₂ O	0,3
N als Nitrid	--

x käufliches Produkt der Firma H.C. Stark, BRD

1 6 1 200 811

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung hochtonerdehaltiger Hohlkugeln mit einem Durchmesser bis zu 6 mm aus einer Elektroschmelze durch Verblasen, gekennzeichnet dadurch, daß aus einer im Elektrolichtbogenofen aus einem hochtonerdehaltigen Material aufgeschlossene Schmelze, die 1 bis 20 Masse % nitridgebundenen Stickstoff, vorzugsweise in der Form von Aluminiumnitrid und bzw. oder -oxynitriden enthält, welcher entweder dem Gemenge des hochtonerdehaltigen Materials in Form von technischem Aluminiumnitrid zugegeben oder insbesondere in der Elektroschmelze in Gegenwart von 1 bis 20 Masse % Kohlenstoff, Silicium, Siliciumcarbid, Aluminium oder Aluminiumcarbid als Reduktionsmittel, vorzugsweise Kohlenstoff, der vorteilhaft als Koks dem Gemenge des hochtonerdehaltigen Materials beigemischt wird, und von stickstoffhaltigen Gasen unter Normal- oder Überdruck von 100 kPa bis 600 kPa zwischen 1950 K und 2500 K, vorzugsweise zwischen 2200 K und 2350 K hergestellt wird, durch Verblasen mittels Luft oder Wasserdampf Hohlkugeln der chemischen Zusammensetzung

50 bis 100 Masse % Al_2O_3

0 bis 50 Masse % ZrO_2 und/oder Cr_2O_3 und/oder MgO

0 bis 10 Masse % SiO_2 sowie

0 bis 3 Masse % Verunreinigungen, insbesondere TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , R_2O oder Nitrid,

erzeugt werden.

GERMAN DEMOCRATIC REPUBLIC
OFFICE OF INVENTION AND PATENT MATTERS

PRINTED PATENT SPECIFICATION 134 638

Industrial Patent

Granted according to §5 section 1 of the Amendment Law to the Patent Law

Published in the version submitted by the applicant

Int. Cl.²

(11) 134 638	(44) Mar. 14, 1979	2 (51) C 04 B 35/62
(21) WP C 04 B / 200 811	(22) Aug. 30, 1977	

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR¹, Berlin, DD

(72) Köcher, Peter, Dipl.-Chem.; Frischbutter, Eberhard, Dr. Dipl.-Chem.; Voges, Norbert, Dipl.-Ing.; Günther, Ulrich, Dr., DD

(73) see (72)

(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für anorganische Chemie², Patent Office, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

(54) Process for the Production of High Alumina Hollow Spheres³

(57) The invention concerns a process for the production of high alumina hollow spheres with a diameter of up to 6 mm, for the refractory, chemical or abrasives industry. The goal of the invention is the tailored production of high alumina hollow spheres having certain properties which are in accordance with the respective application-technological values, without additional equipment expenses. Object of the invention is the development of a process which makes possible for high alumina hollow spheres to be produced from an electrofusion, through blowing⁴, such that the goal of the invention is achieved. The process steps consist in the production of a melt of a high alumina material, which comprises nitride-bonded nitrogen, preferably in the form of aluminum nitride and/or oxynitrides, in a process-technologically adjustable amount and the blowing of the mentioned melt through which hollow spheres are obtained with certain physical and chemical characteristic values.

¹ Academy of Sciences of the GDR

² Central Institute for Inorganic Chemistry

³ or Hollow Spheres With High Alumina Content

⁴ in metallurgy, *verblasen* could also be translated as *converting* or *convertering*.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Area of Application for the Invention

The invention concerns a process for the production of high alumina hollow spheres with a diameter of up to 6 mm. Such hollow spheres are needed in particular in the refractory, chemical and abrasives industry.

Characteristic of Known Technical Solution

Described in US-PS 2,136,096 is the production of hollow-sphere-like structures for the refractory industry, which are supposedly capable of being obtained through the blowing of melts of high-melting oxides like Al_2O_3 or spinels by means of air or [water] vapor. DT-PS 628,936 proposes the production of thin-walled hollow spheres by blowing a corundum melt with air or [water] vapor. According to GB-PS 248,360, GB-PS 262,405, and DT-PS 528,462 and DT-PS 537,894, respectively, small hollow spheres are produced from Al_2O_3 in conjunction with the electrofusion purification of the alumina for the extraction of aluminum.

The basic disadvantage of the processes mentioned consists in that the strength, wall thickness and particle-size distribution of the high alumina hollow spheres only accidentally agree with the required application-technical values and accordingly cannot be suitably influenced process-technologically.

In a number of further patent documents (e.g., US-PS 1,977,406; US-PS 3,104,164; US-PS 3,465,361; DT-AS 1,061,298; DT-PS 1,131,853 or DT-OS 1,660,260) and publications (e.g., Martin, R: Industr. Ceram. 1973, No. 659, p. 81 ff. or Hashimoto Kazuhiko; Ceramics Jap. 6 (1971) 11, p. 893 ff. or Gilman, W.S.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 46 (1967) 6, p. 593 ff. or Ggaody, A.N. et al.: Ogneupory 41 (1976) 9, p. 47 ff.) it has been proposed to produce improved hollow spheres via instrumental manipulation, in particular blast⁵ molding. These methods, too, have until now lead to no satisfactory process-technological influencing of the properties of the hollow spheres and moreover require a considerable additional equipment expense.

⁵ or jet molding

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Goal of the Invention

The goal of the invention is the tailored production of high alumina hollow spheres with certain properties such as, in particular, strength, wall thickness, diameter and particle-size distribution, which agree with the respective process-technological values without novel or additional equipment expenses.

The Means for Attaining the Technical Object of the Invention

It is the object of this invention to develop a process by means of which it is possible to produce high alumina hollow spheres from an electrofusion through blowing such that the goal of the invention is reached.

Characteristics of the Invention

The production of high alumina hollow spheres with a diameter of up to 6 mm and properties variable in a targeted way succeeds if nitride-bonded nitrogen, preferably in the form of aluminum nitride and/or oxynitrides, are present in process-technologically adjustable amounts within the electrofusion of the high alumina material to be blown.

It has emerged that 1 to 18 wt.% of the nitride-bonded nitrogen should advantageously be comprised in the electrofusion. The utilization of melts with higher contents of nitride-bonded nitrogen of the structure mentioned for the production of hollow spheres is in principle possible and producible according to the process, but the yield and the quality of the high alumina hollow spheres drops with increasing nitride contents. With nitride contents of above 30 wt.% in the melt, only compact porous particles form during the blowing.

The fraction in the electrofusion of the nitrides mentioned can be added to the mixture in the form of aluminum nitride, as well as adjusted in it directly through chemical conversion, which is more advantageous for the process. The latter succeeds easily under reductive conditions in the presence of gases comprising nitrogen, at normal or above normal pressure of 100 kPa to 600 kPa between 1950°K to 2500°K, more favorably between 2200°K to 2350°K.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

According to the process, the reductive conditions during the melting process are created through the addition to the mixture of reduction agents, preferably of up to 20 wt.% carbon as coke. The types of coke common in technology may be used.

Higher pressures of the gas comprising nitrogen may be used, but lead to no technologically improved results.

Even though the mechanism of the nitride formation in electrofusions of high alumina materials has until now not yet completely been clarified, whereby the only concurrently certain thing is that atomic nitrogen is not notably involved in the reactions, the process conditions listed

- chemical composition of the electrofusion and its temperature,
- the presence of reducing agents,
- the presence of gases comprising nitrogen and their pressure, as well as
- the melting process

allow for a technically sufficiently accurate and targeted variable adjustment of the content of nitride-bonded nitrogen. Through that it becomes possible to produce high alumina hollow spheres with properties like strength, wall thickness and/or particle-size distribution adjustable in a targeted way by blowing the melt according to the process by means of air or water vapor. The nitride present in the melt partially or completely breaks down during the blowing process, whereby the released N_2 expands, as is well known, the melt droplets present.

The high alumina hollow spheres produced according to the process consist of

- 50 to 100 weight % Al_2O_3
- 0 to 50 weight % ZrO_2 and/or Cr_2O_3 and/or MgO
- 0 to 10 weight % SiO_2 as well as
- 0 to 3 weight % impurities, in particular TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , R_2O or nitride.

The process according to the invention for the production of high alumina hollow spheres can be performed in essentially known facilities. Novel or additional equipment expenses are thus not necessary.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Examples of Embodiment

The invention is explained more closely by means of the following examples of embodiment, whereby the invention is not restricted to these examples.

Example 1

4000 g of calcined alumina according to TGL⁶ 7750 and 400 g of aluminum nitride (produced according to D. Serpek, Z. anorg. Chem. 27 (1914) 1, p. 41) are mixed intimately and then melted at 2250°K in a graphite crucible in an electric-arc furnace with immersed electrodes. The melt obtained was blown into hollow spheres by means of compressed air (300 kPa). Their properties may be gathered from the Table.

Example 2

An intimate mixture of 50 kg of calcined alumina according to TGL 7750 and 0.5 kg petroleum coke with a particle size fraction of up to 2 mm was melted within 30 min at 2250°K in a closed electric-arc furnace. 1.5 m³ of technical grade nitrogen is additionally introduced during this time. A portion of the obtained melt was quenched and 3 wt.% of AlN were found in it through radioscopy. The greater part of the melt was blown with compressed air of 300 kPa into hollow spheres. The relevant technical characteristic values of these hollow spheres are indicated in Table 1.

Example 3

A mixture of 50 kg of calcined alumina according to TGL 7750 and 1.5 kg coke with a particle size fraction of up to 2 mm was melted and processed as in Example 2. The quenched material comprised 10 wt.% AlN; the hollow spheres had the characteristic values reported in Table 1.

⁶ former GDR standard

THIS PAGE BLANK (1987)

Table 1: relevant properties of high alumina hollow spheres

Particle size in mm	Bulk Density in g/cm ³			Cylinder Strength [under Compression] in kp/cm ² according to ASMW ⁷ = B 44				
	Commercial Product X	Example 1	Example 2	Example 3	Commercial Product X			
					Example 1	Example 2	Example 3	
0.5 to 1.0	0.85	0.98	0.80	1.00	16.5	68.0	25.2	68.2
1.0 to 2.0	0.65	0.96	0.66	0.98	13.0	46.0	16.2	46.8
2.0 to 3.0	0.64	0.82	0.62	0.83	6.0	22.0	8.4	21.8
3.0 to 4.0	0.54	0.70	0.50	0.68	4.5	10.0	5.1	11.0
4.0 to 5.0	--	0.40	0.38	0.42	--	6.0	3.2	6.4

Chemical composition in
wt. %

Al ₂ O ₃	99.6	98.9
SiO ₂	0.01	0.5
Fe ₂ O ₃	0.03	0.1
CaO	0.01	0.25
R ₂ O	0.3	0.10
N as nitride	--	0.20

⁷ Amt für Standardisierung, Messwesen und Warenprüfung = Agency for Standardization, Metrology and Commodities Testing of the former German Democratic Republic

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Claim of the Invention

Process for the production of high alumina hollow spheres with a diameter of up to 6 mm from an electrofusion through blowing, characterized in that hollow spheres with a chemical composition of

50 to 100 weight % Al_2O_3

0 to 50 weight % ZrO_2 and/or Cr_2O_3 and/or MgO

0 to 10 weight % SiO_2 as well as

0 to 3 weight % impurities, in particular TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , R_2O or nitride.

are produced through blowing by means of air or water vapor from a melt opened-up in the electric-arc furnace from a high alumina material which comprises 1 to 20 wt.% nitride-bonded nitrogen, preferably in the form of aluminum nitride and/or oxynitrides, which is either added to the mixture of the high alumina material in the form of technical grade aluminum nitride or in particular produced between 1950°K to 2500°K, preferably between 2200°K to 2350°, in the electrofusion in the presence of 1 to 20 wt.% carbon, silicon, silicon carbide, aluminum or aluminum carbide as reduction agents, preferably carbon which is advantageously mixed in as coke into the high alumina material, and [the presence] of gases comprising nitrogen at normal or above normal pressure of 100 kPa to 600 kPa.

THIS PAGE BLANK (USPTO)